

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13932

研究課題名(和文) ガラスとフッ素樹脂 - 異種材料のプラズマ複合処理による超高強度接合界面の創出

研究課題名(英文) Glass and fluoropolymer plastic - realization of high-adhesion-strength interface by using plasma hybrid process

研究代表者

大久保 雅章 (Okubo, Masaaki)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40223763

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ガラスとフッ素樹脂は、共に表面の反応性が乏しく、表面を活性化させ親水化し、両材質を接合・接着させることは困難であるが、両者の接合体は新材料として有望視されている。これら異種材料のプラズマ複合処理による超高強度接合、接合界面における新規機能創出とその機能性解明に関する研究を行った。結果として、本処理法でフッ素樹脂(PTFE)の接着強度3 N/mmを初めて実証することができ、接着性向上のための親水性官能基が分子レベルで強固に表面に接合していることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Because the surface chemical activities of both glass and fluoropolymer plastic films are lower, it is difficult to activate the surface, make it hydrophilic, and realize adhesion between them. A hybrid adhesive comprising these materials will be a promising new material. This study focuses on achieving high adhesive strength between fluoropolymer plastics and glass, realizing new functional properties at the adhesion interface, and clarifying their functional properties, using a plasma hybrid process. This study is the first to show highest adhesive strength of 3 N/mm in the adhesion of fluoropolymer plastic (PTFE). It is confirmed that hydrophilic functional groups, which improve the adhesion, are generated, and molecular-level firm adhesion to fluoropolymer is achieved.

研究分野：プラズマ産業応用

キーワード：プラズマ加工 表面処理 静電気 接着

1. 研究開始当初の背景

ガラスと PTFE (polytetrafluoroethylene), PFA (perfluoroalkoxy fluoroplastics) に代表されるフッ素樹脂フィルムは、共に表面の反応性が乏しく、表面を活性化させ親水化し、両材質を接合・接着させることは極めて困難である。両者の接合体は、例えばスマートフォン向け防汚フィルム、太陽電池パネル防汚シート、有機 EL ディスプレイへの応用が考えられ、長寿命で低誘電体損失の付加価値の高い材料として有望視される(引用文献①)。以上の応用を実現するために申請者らの提案している「プラズマ複合プロセス」による処理(引用文献②, ③)を行う。元来、大気圧プラズマ技術は、高電圧印加に基づく高い電界強度により、高い圧力の下で荷電粒子である電子やイオンを電離現象により発生させ加速し、被処理材料に照射して処面処理を行う。照射直後はガラスなどの材料の表面活性または親水性が向上し、接着性、親水性が向上するが、プラズマ単独表面処理では、空気水の酸素、水分による酸化等により、数日~数週間以内にその効果の大部分が消失する。また、フッ素樹脂のような表面活性に乏しい材料に関しては、プラズマ単独表面処理では親水性や接着性向上効果は発現しない。

この困難を克服するため、多電位電極間で形成される大気圧プラズマグラフト重合形成装置によるプラズマ複合プロセスを用いて、恒久的な表面処理技術を検討してきた。以上の経緯から本研究を着想し、ガラスとフッ素樹脂-異種材料の超高強度接合を実証する。接着強度を従来技術で環境負荷が大きい欠点を持つ Na 溶液処理(引用文献④)に匹敵する値 (5 N (ニュートン)/mm) に高める。

2. 研究の目的

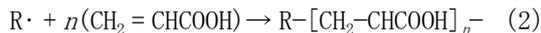
ガラスとフッ素樹脂は、共に表面の反応性が乏しく、表面を活性化させ親水化し、両材質を接合・接着させることは極めて困難である。これを効果的に実現するための挑戦的試みとして、我々の開発した三電位電極間で形成される大気圧プラズマ形成装置によるプラズマグラフト重合を応用した新規な複合プロセスを用いて、ガラスとフッ素樹脂-異種材料の超高強度接合、接合界面における新規機能の創出とその機能性解明に関する萌芽的研究を行う。処理効率の飛躍的向上と接着強度の従来比 2 倍向上 (5 N/mm) の挑戦的で高い目標を掲げ、超高強度接合界面の創出を図る。

3. 研究の方法

(1) 実験装置及び実験方法

① 処理の原理

アクリル酸雰囲気下で、PTFE に大気圧プラズマを照射すると以下のように反応が起こる。



ここで、R は PTFE の分子構造の主鎖であり、F はフッ素樹脂のフッ素原子、R・や H・は、不対電子を有するラジカルを表している。化学反応式 (1) より、非熱プラズマにより誘発される電子は、モノマー蒸気と材料の表面の両方に衝突する。その高いエネルギーを受け基板内の炭素とフッ素の共有結合に開裂反応が進行する。C と F がラジカルになり、生じたアルキルラジカルから重合が開始される。化学反応式 (2) より、アクリル酸のビニルモノマー (CH₂=CHCOOH) の二重結合のうちの一つがラジカルとして結合し、もう片方が新たなラジカルを生む。また新たなラジカルが接近し反応することを繰り返し、グラフト鎖は長くなっていく。フッ素樹脂の表面にグラフト重合の親水性層が生成され、表面接着性が改善される。以上の過程が処理の原理である。

② 実験装置とプラズマトーチ

図 1 に本研究で用いた非熱プラズマグラフト重合処理の概略を示す。蒸発拡散法でアクリル酸モノマーを発生させ、プラズマ処理でサンプル表面にアクリル酸モノマーを重合させる。

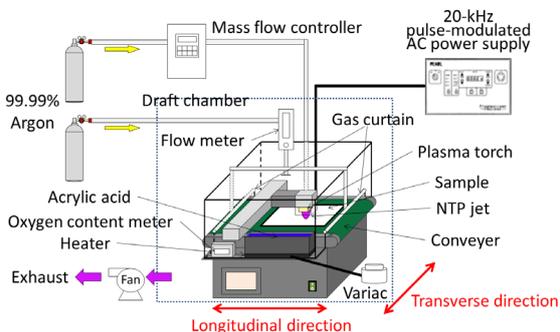


図1 実験装置概略

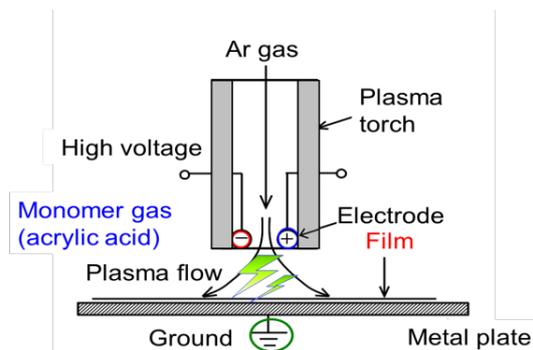


図2 プラズマトーチ断面

図 2 にプラズマトーチの断面図を示す。プラズマヘッド部のトーチ部を希ガスであるアルゴンが通過する。パルス高電圧の非定常

電圧を先鋭電極間に印加してあり、グライディングアーク放電によるプラズマジェットが形成される。この方式ではジェットが衝突する片側表面のみが処理される。トーチを処理面にそって縦方向、横方向に移動させ、A4サイズフィルムの全面を処理する。ノズルの横断面の寸法は38×38 mmの正方形、電極間距離は6 mm、プラズマ流出口の寸法は38×6 mmの長方形である。二電極と被処理フィルムを挟んだ下方の金属板は接地されており、この方法によりフィルムの有効なプラズマ処理を可能とする。アルゴンガスプラズマ印加はモノマーガス（アクリル酸）雰囲気で行われる。

サンプルの処理条件はAr主流量40 L/min, Arアクリルカバー内流量20 L/min（処理開始30分前からパージ）,アクリル酸温度60℃,ヘッド送り速度4, 8, 12, 16, 20 mm/sで行った。処理の際に銅メッキ板をサンプルのホルダーとして用いた。処理中のアクリルカバー内の酸素濃度は0%とした。

③ 処理サンプルの評価と分析方法

処理サンプルはエタノールによる超音波洗浄後、ドラフト内で24時間乾燥させた。接着剤として両面テープ（スコッチ超強力両面テープ、KPS-25、スリーエムジャパン）を使用し、PTFE処理面とステンレス板を接着した。接着後24時間固定し、90度はく離試験機を用いてはく離強度の測定を行った。

さらに、X線光電子分光法XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）、走査型電子顕微鏡SEM（Scanning Electron Microscope）による表面分析を、大阪府立産業技術総合研究所に依頼し実施した。すなわち接着強度とは別視点の処理表面分析から大気圧プラズマグラフト重合処理を評価し、接着強度との関連性を明らかにすることで、蒸発拡散法の最適化につなげることを意図した。

4. 研究成果

(1) 90度はく離試験結果（接着強度の測定）

① ヘッド送り速度の影響

プラズマヘッド送り速度を4, 8, 12, 16, 20 mm/sに変化させて実験を行った。図3はヘッド送り速度4 mm/s, 図4は8 mm/s, 図5は12 mm/s, 図6は16 mm/s, 図7は20 mm/sの結果を示す。ヘッド送り速度を速めることで、処理時間の短縮を図った。縦軸はサンプル1 mm幅あたりの接着強度（単位：N/mm）、横軸はサンプルのはく離変位（単位：mm）である。グラフ中の太線は6つのサンプルの平均値、細線はサンプルの平均値±標準偏差を表している。はく離開始の立ち上がりやはく離終了直前の強度の降下を考慮して、平均接着強度は、はく離距離5～30 mm間で測定した強度の平均値を表している。

これらの結果より、ヘッド速度4 mm/sの時に、最大の平均接着強度を得ることが出来

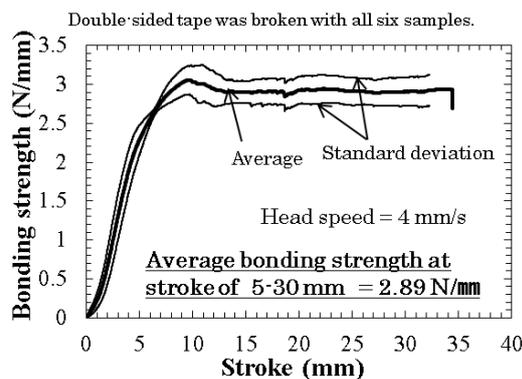


図3 ヘッド送り速度4 mm/sの接着強度

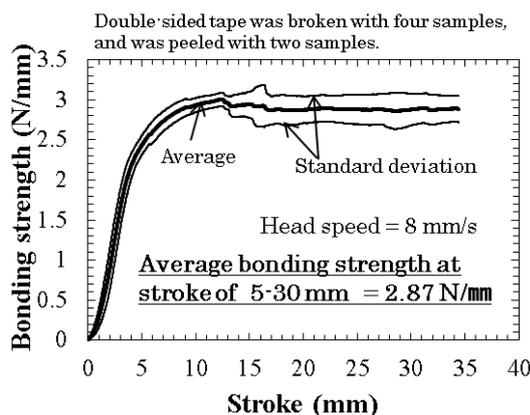


図4 ヘッド送り速度8 mm/sの接着強度

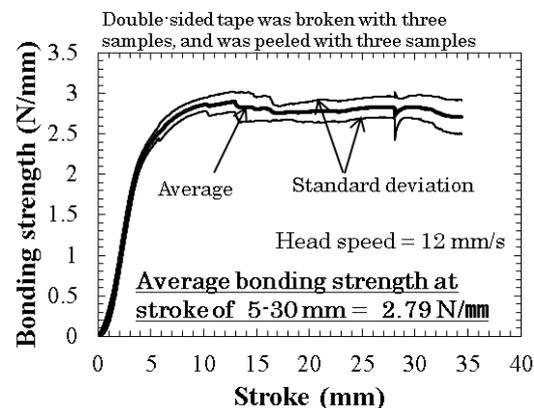


図5 ヘッド送り速度12 mm/sの接着強度

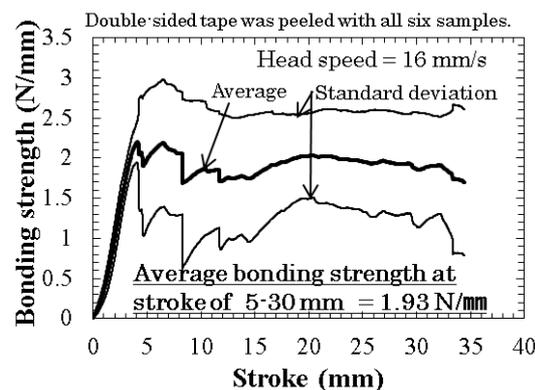


図6 ヘッド送り速度16 mm/sの接着強度

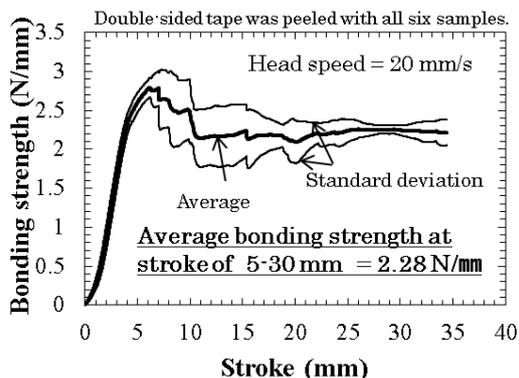


図7 ヘッド送り速度 20 mm/s の接着強度

た。90度はく離試験の際、ヘッド送り速度 4, 8, 12 mm/s において、それぞれ 6, 4, 3 枚のサンプルが両面テープ内で破断を起こした。この時に得られた接着強度は、厳密にいうと PTFE と両面テープ間の接着強度ではないが、PTFE と両面テープ間の接着強度は得られた接着強度以上の値を有すると判断される。平均接着強度は、ヘッド送り速度に関して 4 mm/s > 8 mm/s > 12 mm/s > 20 mm/s > 16 mm/s の順となった。処理速度が上がるにつれて平均接着強度が下がる傾向がみられた。この原因としては、処理速度が上がることによりサンプルの単位面積あたりに照射されるプラズマ量が減り、グラフト重合が行われず、アクリル酸重合膜が PTFE 表面に十分生成されていないということが考えられる。接着性の乏しい未処理部分が残っていたことが、接着強度低下の原因となった。今後は、両面テープ内での破断することを防ぎ、より正確な接着強度を測定する必要がある。4, 8, 12 mm/s の結果と 16, 20 mm/s の結果で、前後のヘッド送り速度との接着強度の差が大きいことや一部はく離形態が違うことを考えると、12 mm/s までであれば十分実用上は十分な処理が行われていると考えられる。

② Ar 主流量の影響

以上の実験では Ar 主流量 = 40 L/min で処理を行ったが、この違いが接着強度に及ぼす影響を調べるため、Ar 主流量を 30 L/min に減らして処理を行い接着強度を測定した。ヘッド送り速度は、Ar 主流量 = 40 L/min の場合に接着強度の最高値が得られた 4 mm/s で行った。結果を図 8 に示す。最大接着強度は約 48.8% に減少し、平均接着強度は約 31.5% に減少した。その原因としては、Ar ガス主流量の減少によりサンプル表面の処理が不十分となり、アクリル酸重合膜が一様に生成されなかったことが考えられる。プラズマヘッドからサンプル表面までの距離を短くすることを検討すれば接着強度を改善できる可能性はあるが、それと同時に処理部に流入するアクリル酸モノマーの量も減り、効果が見込めないことも同時に推察される。

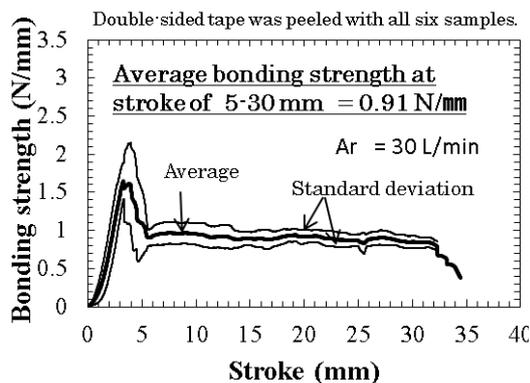


図8 Ar 主流量 30 L/min の接着強度

(2) 表面分析の結果

① XPS による表面元素分析結果

図 9 に未処理 PTFE の XPS 分析結果、図 10 に処理 PTFE の XPS 分析結果を示す。縦軸は観測された光電子の個数、横軸は光電子エネルギーの強度を表している。図 10 では、接着強度が最も高い条件である、ヘッド送り速度 4 mm/s, Ar ガス主流量 40 L/min で処理を行ったサンプルに対して、XPS 分析を行った。これらの結果より、PTFE を非熱プラズマグラフト重合処理で施すことで未処理の $-CF_2-$

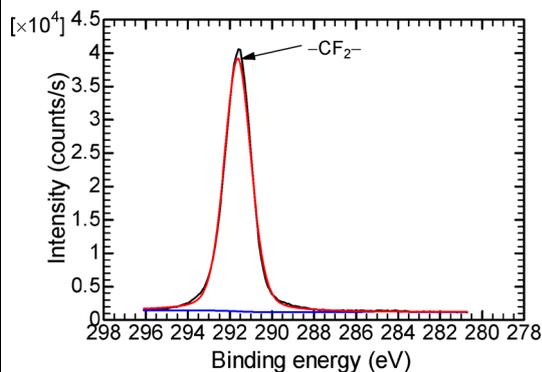


図9 未処理サンプルの XPS 分析結果

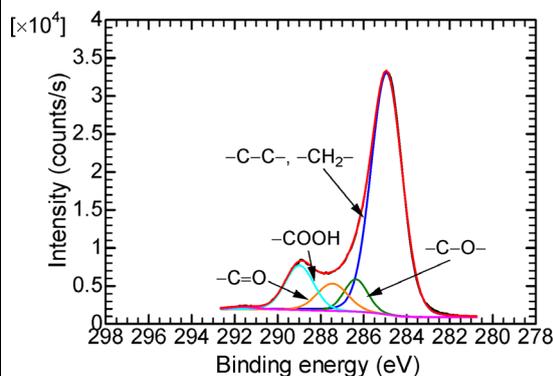


図10 処理後サンプルの XPS 分析結果

の構造が消失し、 $-C-C-$ および $-CH_2-$ 、 $-COOH$ 、 $>C=O$ 、 $-C-O-$ の官能基が増加している。これらの官能基は、ラジカル状態のフッ素樹脂表面とアクリル酸の酸素原子が反応して生成したと考えられる。その結果、親水基の官能基であるカルボキシル基 ($-COOH$) やケトン基 ($>C=O$) が生成され、接着強度が向上していると考えられる。

② SEMによる表面形態観測結果

図 11 は未処理 PTFE の SEM 撮影結果、図 12 は処理済み PTFE の SEM 撮影結果を示す。それぞれの試験片を倍率 5 万倍で観測し、写真下のスケールの間隔は $0.1 \mu m$ である。接着強度が最も高い条件である、ヘッド送り速度 4 mm/s 、Ar ガス主流量 40 L/min で処理を行ったサンプルに対して、SEM 撮影を行った。

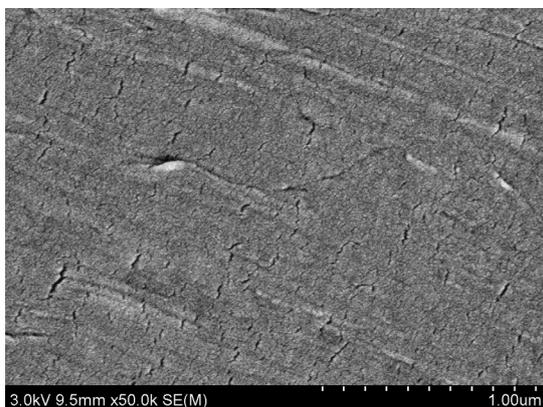


図 11 未処理 PTFE の SEM 写真

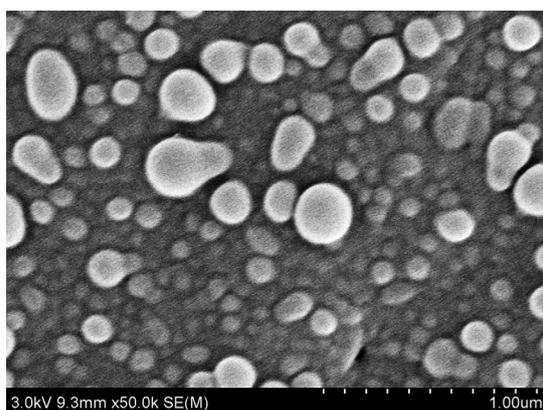


図 12 処理後 SEM 写真

図 11 より、処理前の PTFE 表面は細かい凹凸が見られるものの比較的滑らかである。図 12 より、処理によりアクリル酸重合体が形成され、約 $0.1 \sim 0.3 \mu m$ で存在していることがわかる。図 12 の処理サンプルでは重合体が白く映っており、未処理部分の PTFE 表面が確認できず表面全体が膜のようなもので覆われている。アクリル酸重合体の上にさらに重合体が形成されて、層が出来上がってい

ると考えられる。

アクリル酸重合体が PTFE 表面全体を覆うように形成されることで、接着性の高い親水層が形成され、それが PTFE と分子レベルで結合していると考えられる。また、アクリル酸の重合体の形成の仕方によって、接着強度が変化することが考えられるため、今後は表面形態と接着強度の関係性を調べる必要がある。

以上から結果として、本処理法でフッ素樹脂 (PTFE) の接着強度 3 N/mm を初めて実証することができ、接着性向上のための親水性官能基が分子レベルで強固に表面に接合していることを確認した。

<引用文献>

- ① M. Okubo, M. Tahara, N. Saeki, and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 516, 19 (2008) 6592.
- ② M. Okubo, M. Tahara, T. Kuroki, T. Hibino, and N. Saeki, *J. Photopolymer Sci. Tech.*, 21, 2 (2008) 219.
- ③ Z. Feng, N. Saeki, T. Kuroki, M. Tahara, and M. Okubo, *Applied Phys. Lett.*, 101, 4, 041602 (2012).
- ④ T. Kuroki, M. Tahara, T. Kuwahara, and M. Okubo, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 50, 1 (2014) 45.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① M. Okubo, T. Onji, T. Kuroki, H. Nakano, E. Yao, and M. Tahara, *Molecular-Level Reinforced Adhesion Between Rubber and PTFE Film Treated by Atmospheric Plasma Polymerization*, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 査読有, 36, 2016, pp. 1431-1448, 査読有, DOI: 10.1007/s11090-016-9738-x
- ② 大久保 雅章, プラズマ表面処理プロセスの動向とフッ素樹脂接着への応用, *機能材料*, 36 巻, 2016, pp. 3-11, 査読無.
- ③ M. Okubo, T. Onji, T. Kuroki, H. Nakano, E. Yao, and M. Tahara, *Nonthermal plasma hybrid process for preparation of organic electroluminescence fluoropolymer film devices*, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 51, 2015, pp. 2497-2503, 査読有, DOI: 10.1109/TIA.2014.2365111
- ④ M. Okubo, and T. Kuroki, *Nonthermal plasma hybrid surface treatment for fluoropolymer plastics (Toward applications for medical devices, biocompatible materials, and electronic devices)*, *Proc. Twelfth International Conference on Flow*

Dynamics, Institute of Fluid Science, Tohoku University, 2015, pp. 1-2, 査読無.

- ⑤ 大久保 雅章, フッ素樹脂接着のための大気圧プラズマ複合表面処理: 医療器具, 生体適合材料, 電子機器への応用に向けて (特集 プラズマ表面処理), 成形加工 (プラスチック成形加工学会誌), 27 巻, 2015, pp. 323-326, 査読無.
- ⑥ 大久保 雅章, 大気圧プラズマ複合処理によるフッ素樹脂の接着性向上とその応用 (PTFE と金属/ゴムとの接着), 接着の技術, 35 巻, 2015, pp. 32-37, 査読無.

[学会発表] (計 9 件)

- ① 大久保 雅章, 接着性向上のためのガラス・樹脂表面の大気圧プラズマ表面処理, 技術情報協会セミナー「ガラス/樹脂接着の剥離対策と密着性向上」(招待講演), 2017 年 1 月 23 日, 技術情報協会本社 (東京都)
- ② 大久保 雅章, 大気圧プラズマ複合処理によるフッ素樹脂の接着性向上とその応用, 異種材料接着のための界面科学 (日本接着学会) (招待講演), 2016 年 2 月 3 日, 大阪市立工業研究所 (大阪市)
- ③ 大久保 雅章, 大気圧プラズマによる表面処理技術～基礎原理から適用事例まで, 情報機構セミナー (招待講演), 2016 年 5 月 30 日, 江東区産業会館 (東京都)
- ④ 大久保 雅章, 大気圧プラズマ複合プロセスによるポリマー・ガラスの表面処理技術, 技術情報協会セミナー「撥水・親水化技術とぬれ性の制御, 評価法」(招待講演), 2016 年 7 月 21 日, 技術情報協会本社 (東京都)
- ⑤ 富樫 優大, 藤本 駿介, 保利 啓太, 黒木 智之, 大久保 雅章, 非熱プラズマグラフト重合を用いた PTFE の表面処理による接着性向上, 電気学会プラズマ研究会, 2016 年 8 月 8 日～9 日, 大阪市立大学 (大阪市)
- ⑥ 大久保 雅章, 大気圧プラズマ複合処理による接着性向上技術, 技術情報協会セミナー「大気圧プラズマの生成, 制御と表面処理, 接着技術への応用」(招待講演), 2016 年 08 月 19 日, 技術情報協会本社 (東京都)
- ⑦ K. Hori, S. Fujimoto, Y. Togashi, T. Kuroki, and M. Okubo, A Study on Optimized Adhesion Improvement of the Fluorocarbon Polymer plastic by Atmospheric Pressure Plasma Combined Processing, 第 40 回静電気学会全国大会, 2016 年 9 月 29 日～30 日, 群馬大学 (群馬県桐生市)
- ⑧ 大久保 雅章, 黒木 智之, フッ素樹脂接着のための大気圧プラズマ複合表面処理 (医療器具, 生体適合材料, 電子機

器への応用に向けて), 第 39 回静電気学会全国大会, 2015 年 9 月 24 日～25 日, 首都大学東京 (東京都八王子市)

- ⑨ 大久保 雅章, フッ素樹脂接着のための大気圧プラズマ複合表面処理 (医療器具, 生体適合材料, 電子機器への応用に向けて), 大阪府立大学・大阪市立大学ニューテクフェア 2015, 2015 年 12 月 8 日, 大阪産業創造館 (大阪市)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等
大阪府立大学 環境保全学研究グループ
<http://www.me.osakafu-u.ac.jp/plasma/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大久保 雅章 (OKUBO, Masaaki)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号: 4 0 2 2 3 7 6 3

(2) 研究分担者

黒木 智之 (KUROKI, Tomoyuki)
大阪府立大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 0 0 3 2 6 2 7 4